

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-205600

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)IntCl

B82B 1/00

C01F 7/02

C01F 7/42

(21)Application number : 2000-019245

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 27.01.2000

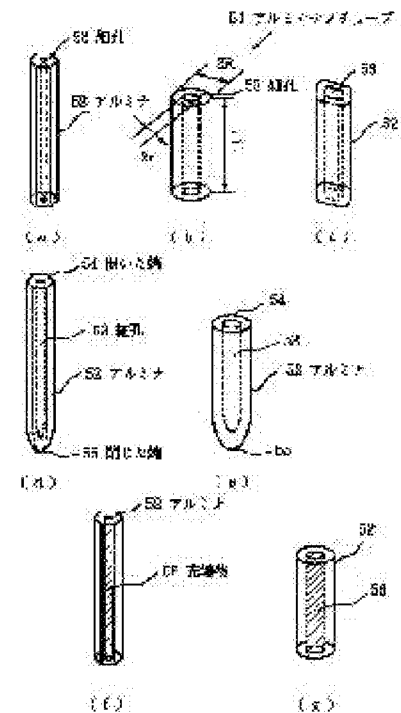
(72)Inventor : WASAKITATSUYA  
DEN TORU

## (54) FINE STRUCTURE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alumina nano-tube and a bunch of alumina nano-tubes having highly controlled size and construction.

SOLUTION: The alumina nano-tube formed of an alumina having a columnar shape of size 500 nm or less has a columnar slit 53 parallel to the columnar shape. The bunch of alumina nano-tubes consist of the plurality of alumina nano-tubes 51 arrayed and put together in bunch.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-205600  
( P2001-205600A )

(43) 公開日 平成13年 7 月31日 (2001. 7. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 8 2 B	1/00	B 8 2 B	1/00
C 0 1 F	7/02	C 0 1 F	7/02
	7/42		7/42

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-19245 ( P2000-19245 )

(22) 出願日 平成12年 1 月27日 (2000. 1. 27)

(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号  
(72) 発明者 岩崎 達哉  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 田 透  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74) 代理人 100069017  
弁理士 渡辺 徳廣

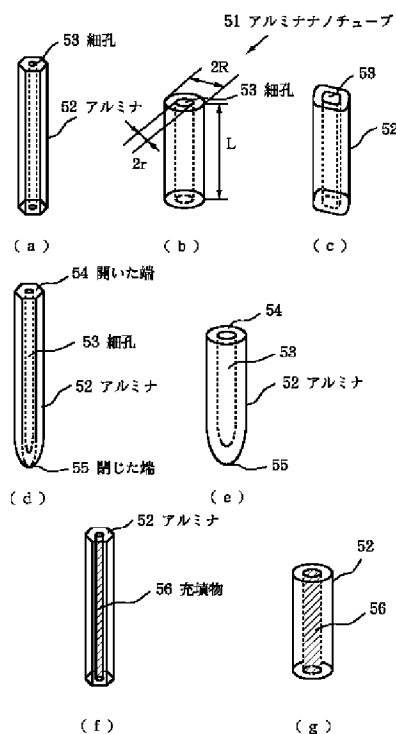
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細構造体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高度に大きさと構造が制御されたアルミナナノチューブおよびアルミナナノチューブ束を提供する。

【解決手段】 太さ500nm以下の柱状形状を有するアルミナからなり、該柱状形状に平行な柱状細孔53を有するアルミナナノチューブ。該アルミナナノチューブ51の複数個が配列して束状に集合しているアルミナナノチューブ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 太さ 500 nm 以下の柱状形状を有するアルミナからなり、該柱状形状に平行な柱状細孔を有することを特徴とする微細構造体。

【請求項 2】 該柱状細孔の両端が開いていることを特徴とする請求項 1 に記載の微細構造体。

【請求項 3】 該柱状細孔の一方の端部が開いており、他方の端部が閉じていることを特徴とする請求項 1 に記載の微細構造体。

【請求項 4】 該微細構造体の複数個が配列して束状に集合していることを特徴とする微細構造体。

【請求項 5】 該微細構造体の太さが 1  $\mu$ m 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の微細構造体。

【請求項 6】 該微細構造体の柱状細孔内に充填物を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載の微細構造体。

【請求項 7】 該微細構造体の柱状細孔内に金属が充填されている請求項 1 乃至 6 のいずれかの項に記載の微細構造体。

【請求項 8】 柱状形状を有し、該柱状形状に平行な柱状細孔を有したアルミナからなる微細構造体の製造方法であって、アルミニウムを主とする部位を有する被加工物に少なくとも 2 種類以上の細孔開始点を形成する第一の工程と、該被加工物のアルミニウムを主とする部位を陽極酸化して該細孔開始点の種類に応じて細孔が設けられた陽極酸化アルミナを形成する第二の工程と、該細孔開始点の種類に応じて陽極酸化アルミナの一部を消失せしめる第三の工程と、該陽極酸化アルミナを基体から解離して微細構造体を得る第四の工程を有することを特徴とする微細構造体の製造方法。

【請求項 9】 該細孔開始点は周囲に比べて凹み形状を有し、該細孔開始点を形成する第一の工程は該凹み形状の異なる少なくとも 2 種類以上の細孔開始点を形成する工程であることを特徴とする請求項 8 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 10】 該細孔開始点を形成する第一の工程は、該凹み形状の深さの異なる少なくとも 2 種類以上の細孔開始点を形成する工程であることを特徴とする請求項 8 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 11】 該細孔開始点はアルミニウムを主とする部位に集束イオンビームを照射することにより作製することを特徴とする請求項 8 乃至 10 のいずれかの項に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 12】 柱状形状を有し、該柱状形状に平行な柱状細孔を有したアルミナからなる微細構造体の製造方法であって、アルミニウムを主とする部位を有する被加工物に少なくとも 2 種類以上の細孔開始点配列の異なる領域を形成する第一の工程と、該被加工物のアルミニウムを主とする部位を陽極酸化して該細孔開始点配列の異なる領域に応じて細孔が設けられた陽極酸化アルミナを

形成する第二の工程と、該細孔開始点配列の異なる領域に応じて陽極酸化アルミナの一部を消失せしめる第三の工程と、該陽極酸化アルミナを基体から解離して微細構造体を得る第四の工程を有することを特徴とする微細構造体の製造方法。

【請求項 13】 該第一の工程は少なくとも 2 種類以上の細孔開始点間隔の異なる領域を形成する工程であり、該第三の工程は該細孔開始点間隔の異なる領域に応じて陽極酸化アルミナの一部を消失せしめる工程であることを特徴とする請求項 12 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 14】 該細孔開始点はアルミニウムを主とする部位に集束イオンビームを照射することにより作製することを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 15】 請求項 8 乃至 14 のいずれかに記載の製造方法により作成されたことを特徴とする微細構造体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細構造体及びその製造方法に関し、特に電子デバイスや光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして、広い範囲で利用可能なアルミナからなるナノ構造体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さいサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電気的、光学的、化学的性質を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、数 100 nm より微細な構造を有する材料（ナノ構造体）への関心が高まっている。

【0003】こうしたナノ構造体の作製方法としては、例えば、フォトリソグラフィをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン形成技術をはじめとする半導体加工技術によつて直接的にナノ構造体を作製する方法が挙げられる。他のナノ構造体の作製方法としては、超微粒子材料が挙げられる。このような超微粒子材料の作製は、ガス中蒸発、ゾルゲルなどの方法で作製されている。

【0004】一方、このような作製方法のほかに、自然に形成される規則的な構造、すなわち、自己規則的に形成される構造をベースに、新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上回る微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われ始めている。

【0005】このような自己規則的手法として、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を容易に、制御よく作製

することができる陽極酸化が挙げられる。たとえば、アルミニウム及びその合金を酸性浴中で陽極酸化することで作製する陽極酸化アルミナが知られている。

【0006】Al板を酸性電解質中で陽極酸化すると、多孔質酸化皮膜（陽極酸化アルミナ）が形成される（たとえばR. C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davids “NATURE”, Vol. 337, P147 (1989) 等参照）。この多孔質酸化皮膜は、柱状のアルミナセルを単位構造として、アルミナセルが集合、配列した特異的な幾何学的構造を有する。各アルミナセルの中心には、直径が数nm～数百nmの極めて微細な円柱状細孔（ナノホール）を有する。細孔の間隔はアルミナセルの径であるセルサイズに対応し、数nm～数百nmの間隔の範囲である。この円柱状の細孔は、高いアスペクト比を有し、断面の径の一様性にも優れている。またこの細孔の径及び間隔は、陽極酸化の際の電流、電圧を調整することにより、また酸化皮膜の厚さ、細孔の深さは陽極酸化の時間を制御することで、ある程度の制御が可能である。

【0007】また、陽極酸化アルミナの細孔の垂直性、直線性及び独立性を改善するために、2段階の陽極酸化を行なう方法、すなわち、陽極酸化を行って形成した多孔質酸化皮膜を一旦除去した後に再び陽極酸化を行なって、より良い垂直性、直線性、独立性を示す細孔を有する陽極酸化アルミナ（規則化ナノホール）を作製する方法が提案されている（“Jpn. Journal of Applied Physics”, Vol. 35, Part 2, No. 1B, pp. L126～L129, 15 January 1996）。ここで、この方法は最初の陽極酸化により形成した陽極酸化皮膜を除去するときにできるアルミニウム板の表面の窪みが、2度目の陽極酸化の細孔開始点となることを用いている。

【0008】他にも、プレスパターンニングを用いて細孔開始点を形成する方法、すなわち、複数の突起を表面に備えた基板をアルミニウム板の表面に押しつけてできる窪みを細孔開始点として形成した後に陽極酸化を行なつて、より良い形状、間隔及びパターンの制御性を示す細孔を有する多孔質酸化皮膜を作製する方法も提案されている（特開平10-121292号公報）。

【0009】この陽極酸化アルミナの特異的な幾何学構造に着目した、さまざまな応用が試みられている。益田による解説が詳しいが、以下、応用例を列記する。たとえば、陽極酸化膜の耐摩耗性、耐絶縁性を利用した皮膜としての応用や、皮膜を剥離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることにより、着色、磁気記録媒体、EL発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサをはじめとするさまざまな応用が試みられている。さらには、量子細線、MIM素子などの量子効果デバイス、ナノホ

ールを化学反応場として用いる分子センサーなど多方面への応用が期待されている。（益田“固体物理”31, 493 (1996)）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】先に述べた半導体加工技術による直接的なナノ構造材料の作製は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれている。

【0011】一方、超微粒子作製においては、一般に、急冷や凝集などのプロセスを用いるため、ほぼ球状の形状を有し、複雑な構造を有したナノ構造を作製することは難しい。また、構造とサイズの均一性の高い材料とすることが難しい。また、このような超微粒子の作製には、ガス中蒸発などの高温プロセスが一般的であるが、低温プロセスでの作製が望まれる。

【0012】また、先に述べた自己規則的手法、特に陽極酸化の手法は、ナノ構造材料を容易に、制御よく作製することができるが、一般に材料表面に皮膜として形成されるため、その利用には限りがあった。皮膜を解離して、使用することも行われているが、皮膜のサイズや構造の制御には限りがあった。

【0013】一方、筒状の形状を有するナノサイズ材料としては、カーボンナノチューブが知られているが、他の材料での筒状のナノ構造材料の作製の報告例は少ない。このような筒状のナノ構造材料は、中空部に異種材料を充填することで、多様な機能が期待されることから、多くの材料での実現が望まれる。たとえば、絶縁性材料で構成された筒状ナノ材料に金属を充填すれば、絶縁被覆ナノ細線を構成できる。

【0014】さらに、このようなナノ構造材料を、集合体として補強材料や触媒材料などとして利用する際には、微細構造、サイズの均一性に優れることが、集合体としての機能を高める上で重要である。

【0015】本発明の目的はこれらの課題を解決することにある。すなわち、本発明の目的は、高度に大きさと構造が制御された筒状形状のナノ構造材料を提供することであり、特にアルミナナノチューブやアルミナナノチューブ束を作製することである。さらに、本発明は、このようなナノ構造材料の製造方法を提供することにある。さらにはこの技術を適用して作製したアルミナナノチューブをベースとし、新規なナノ構造材料、ナノ構造デバイスを開示し、ナノホールを機能材料として多様な方向で使用を可能とすることである。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、本発明の以下の構成および製法により解決できる。すなわち、本発明の第一の発明は、太さ500nm以下の柱状形状を有するアルミナからなり、該柱状形状に平行な柱状細孔を有することを特徴とする微細構造体である。

【0017】該柱状細孔の両端が開いていることを特徴

とする微細構造体が好ましい。該柱状細孔の一方の端部が開いており、他方の端部が閉じていることを特徴とする微細構造体が好ましい。該微細構造体の複数個が配列して束状に集合していることを特徴とする微細構造体が好ましい。

【0018】該微細構造体の太さが1  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする微細構造体が好ましい。該微細構造体の柱状細孔内に充填物を有することを特徴とする微細構造体が好ましい。該微細構造体の柱状細孔内に金属が充填されている微細構造体が好ましい。

【0019】また、本発明の第二の発明は、柱状形状を有し、該柱状形状に平行な柱状細孔を有したアルミナからなる微細構造体の製造方法であって、アルミニウムを主とする部位を有する被加工物に少なくとも2種類以上の細孔開始点を形成する第一の工程と、該被加工物のアルミニウムを主とする部位を陽極酸化して該細孔開始点の種類に応じて細孔が設けられた陽極酸化アルミナを形成する第二の工程と、該細孔開始点の種類に応じて陽極酸化アルミナの一部を消失せしめる第三の工程と、該陽極酸化アルミナを基体から解離して微細構造体を得る第四の工程を有することを特徴とする微細構造体の製造方法である。

【0020】該細孔開始点は周囲に比べて凹み形状を有し、該細孔開始点を形成する第一の工程は該凹み形状の異なる少なくとも2種類以上の細孔開始点を形成する工程であることを特徴とする微細構造体の製造方法が好ましい。

【0021】該細孔開始点を形成する第一の工程は、該凹み形状の深さの異なる少なくとも2種類以上の細孔開始点を形成する工程であることを特徴とする微細構造体の製造方法が好ましい。該細孔開始点はアルミニウムを主とする部位に集束イオンビームを照射することにより作製することを特徴とする微細構造体の製造方法が好ましい。

【0022】さらに、本発明の第三の発明は、柱状形状を有し、該柱状形状に平行な柱状細孔を有したアルミナからなる微細構造体の製造方法であって、アルミニウムを主とする部位を有する被加工物に少なくとも2種類以上の細孔開始点配列の異なる領域を形成する第一の工程と、該被加工物のアルミニウムを主とする部位を陽極酸化して該細孔開始点配列の異なる領域に応じて細孔が設けられた陽極酸化アルミナを形成する第二の工程と、該細孔開始点配列の異なる領域に応じて陽極酸化アルミナの一部を消失せしめる第三の工程と、該陽極酸化アルミナを基体から解離して微細構造体を得る第四の工程を有することを特徴とする微細構造体の製造方法である。

【0023】該第一の工程は少なくとも2種類以上の細孔開始点間隔の異なる領域を形成する工程であり、該第三の工程は該細孔開始点間隔の異なる領域に応じて陽極酸化アルミナの一部を消失せしめる工程であることを特

徴とする微細構造体の製造方法が好ましい。

【0024】該細孔開始点はアルミニウムを主とする部位に集束イオンビームを照射することにより作製することを特徴とする微細構造体の製造方法が好ましい。

【0025】さらに、本発明の第四の発明は、上記の製造方法により作成されたことを特徴とする微細構造体である。

【0026】本発明により、微細構造体、特にアルミナナノチューブや、アルミナナノチューブが特定の数、配列したアルミナナノチューブ束を作製できる。さらに、本発明は、陽極酸化を始めとするの低温プロセスにより、サイズ、形状の均一性が高いナノ構造材料として、アルミナナノチューブを大量に作製できる。

【0027】さらには、本発明の微細構造体、特にアルミナナノチューブに金属、半導体、誘電体等の機能材料を埋め込むことにより、新たな機能を付与したナノ構造材料とすることができる。たとえば、アルミナナノチューブに、金属を埋め込むことにより、絶縁被覆ナノ細線を実現できる。

【0028】さらに本発明の微細構造体、特にアルミナナノチューブ及び機能性材料を充填したアルミナナノチューブは吸着材、化学反応容器、光散乱体、補強材、研磨材、潤滑材、耐絶縁材、化粧品、薬品、塗料、磁性材料、電子材料、光学材料等の種々幅広い分野での応用を可能とする。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の微細構造体の好ましい実施態様として、特にアルミナナノチューブについて説明する。

【0030】＜アルミナナノチューブの構成＞図1に本発明のアルミナナノチューブの構成の一例を記す。図1において、51はアルミナナノチューブ、52はアルミナ、53は細孔（ナノホール）、54は開いた端、55は閉じた端、56は充填物である。

【0031】本発明の微細構造体（アルミナナノチューブ）51は、柱状形状を有したアルミと酸素を主成分とした組成を有するアルミナ52からなり、その内部に、外形状に平行な柱状の細孔53を有することを特徴とする。すなわち、アルミナで覆われた空孔を有する筒状形状を有する。柱状形状の外径2Rは数nm～500nm、内径すなわち細孔の径2rは数nm～500nm、長さLは10nm～100 $\mu\text{m}$ の範囲である。本発明のアルミナナノチューブのアルミナは、アルミと酸素を主成分とするが、Mn、Cr、Siなどの各種の不純物元素を含有してもよい。

【0032】本発明のアルミナナノチューブは、図1（b）のように、外形状、内形状ともにほぼ真円柱のものや、図1（a）、（c）のよう外形状が六角柱状や四角柱状のもの、他にもだ円柱など任意の柱状形状が可能である。なお、柱状形状とは上記サイズを満足するもの

であれば、任意のアスペクト比（外径／長さ）を有する形状を含むものである。

【0033】また、図1（a）、（b）、（c）のように、両端が開いているアルミナナノチューブや、図1（d）、（e）のように一方の端部が開いており、他方の端部が閉じているアルミナナノチューブがある。

【0034】さらに、図1（f）、（g）のように、アルミナナノチューブ内に、金属、半導体等の機能材料を埋め込むことも可能である。たとえば、アルミナナノチューブに金属を充填することで、絶縁被覆ナノ細線とす

ることができる。

【0035】図2に本発明の微細構造体（アルミナナノチューブ束）の構成の一例を記す。本発明のアルミナナノチューブ束は、図2に示すように、アルミナナノチューブ51（アルミナセル5）が集合、配列した構造を有する。中心には柱状細孔（ナノホール）を有したアルミナナノチューブが束となることで、それぞれの細孔53は互いにほぼ平行かつ等間隔に配置することができる。細孔の間隔はアルミナナノチューブのサイズ2Rに対応し、数nm～数百nmの間隔であり、細孔53の直径2rは数nm～数百nmである。また、アルミナナノチューブ束の高さであり、細孔53の深さ（長さ）は、たとえば10nm～100μmの間である。図において、アルミナセルは六角柱、細孔は円柱に描かれているが、作製条件によっては、これに限られるものでなく、楕円柱、角柱など任意の柱状形状をとることができる。

【0036】本発明のアルミナナノチューブ束における、アルミナナノチューブの配列は、たとえば図10のように、を2次元格子状の配列とすることが挙げられる。図10（a）は正方格子配列、図10（b）は六方格子配列であるが、他にも任意の格子配列が挙げられる。

【0037】さらに、本発明のアルミナナノチューブ束においては、アルミナナノチューブが、特定数、特定配列したアルミナナノチューブ束を構成できる。たとえば、図2（a）はアルミナナノチューブ2つが束になった2量体、図2（b）、図2（c）は3量体であり、束として配列の仕方が異なる例である。図2（d）は18量体であり、その他各種多量体を構成できる。さらに、このようなアルミナナノチューブ内に、金属、半導体等の機能材料を埋め込むことも可能である。

【0038】＜アルミナナノチューブの製造方法＞本発明のアルミナナノチューブの製造方法は、基体上にアルミナセルを単位として領域形成された陽極酸化アルミナを形成した後、陽極酸化アルミナを基体から解離することで作製できる。基体上に、図7（b'）のように領域形成された陽極酸化アルミナが孤立した単一のアルミナセルであれば、単一アルミナセル、すなわちアルミナナノチューブを得ることができる。

【0039】他にも、基体上に、図8（c'）、図9

（d'）のように、領域形成された陽極酸化アルミナが5つおよび3つのアルミナセルで領域形成されたものであれば、それぞれお5量体および3量体のアルミナナノチューブを得ることができる。

【0040】このように、図6（a'）のように、陽極酸化アルミナをアルミナセルを単位として任意のパターンで領域形成することで、特定数のアルミナセルが特定配列した陽極酸化アルミナ、すなわちアルミナナノチューブ束を作製できる。

【0041】領域形成された陽極酸化アルミナは、アルミニウムを主とする部位を有する被加工物に、少なくとも2種類以上の細孔開始点を形成する第一の工程と、アルミニウムを主とする部位を陽極酸化し、陽極酸化アルミナを形成する第二の工程と、先の細孔開始点の種類に応じて陽極酸化アルミナの一部を消失せしめる第三の工程を施すことで作製できる。

【0042】他にも、第一の工程は少なくとも2種類以上の細孔開始点配列の異なる領域を形成する工程とし、第三の工程として、細孔開始点配列の種類に応じて陽極酸化アルミナを消失せしめることで、形成することもできる。

【0043】以下、図3を用いて、本発明のアルミナナノチューブの製造方法について説明する。図3は、本発明のアルミナナノチューブの製造方法を示す断面図である。以下の工程（a）～（e）は、図3の（a）～（e）に対応する。

【0044】（a）被加工物準備

まず、被加工物7を準備する。本発明の被加工物はアルミニウムを主とする部位を有する。

【0045】本発明の被加工物の第一の形態の例としては、アルミ板やアルミ線などの、Alを主成分とするバルクが挙げられる。他にも、図3（a）に示すように、基体13上にAlを主成分とする膜12を形成したものも挙げられる。このとき基体としては、石英ガラスをはじめとする絶縁体基板やシリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板などの基板や、これらの基板の上に1層以上の膜を形成したものが挙げられる。例えば基体として基板上にTiやNb、Cuなどの導電性膜を形成したものを利用すれば、最終的なアルミナナノチューブの長さの均一性を上げることも可能になる。また、Alを主成分とする膜の成膜方法は、抵抗加熱蒸着、EB蒸着、スパッタ、CVD、メッキをはじめとする任意の成膜方法が適用可能である。

【0046】（b）細孔開始点の形成工程

この工程により、被加工物のAlを主成分とする部位の所望の位置に細孔開始点2を形成する。細孔開始点2は、周囲に比べて、形状、組成、結晶性などの物理もしくは化学的性質が異なる。

【0047】細孔開始点の形成方法としては、集束イオンビーム（FIB）を照射する手法、AFM（原子間力

顕微鏡)を始めとするSPM(走査プローブ顕微鏡)を用いて行う手法、特開平10-121292号公報で開示されたプレスパターンニングを用いて凹みを作成する手法、レジストパターン作成後エッチングにより凹みを作る手法などを用いることが挙げられる。

【0048】本工程において、細孔開始点の配列、形状もしくは組成などを制御して形成する。この細孔開始点の制御により、アルミナセル及び細孔の配列、間隔、位置等の制御、さらには領域形成の制御が可能となる。具体的には、2種類以上の細孔開始点、もしくは細孔開始点配列の異なる領域を形成する。これらの細孔開始点の種類や配列に対応して、アルミナセル5を単位構造として、陽極酸化アルミナを領域形成することが可能となる。

【0049】たとえば、図6(a)に示すように、2種類の細孔開始点を形成することで、図6(a')のようなアルミナセルの領域形成が可能である。他にも図7～図9(b), (c), (d)のような開始点の配置により、それぞれ図7(b')と、図8(c'), 図9(d')のように陽極酸化アルミナを領域形成することが可能である。他にも、細孔開始点の種類、配列を制御することで、アルミナセルを単位として任意の領域形成が可能である。

【0050】また、この細孔開始点の位置、配列を制御することで、アルミナセル5及び細孔3の配列を制御することができる。たとえば、図10のように、アルミナセルを2次元格子状の配列形成することが挙げられる。図10(a)は正方格子配列、図10(b)は六方格子配列であるが、他にも、任意の格子配列が挙げられる。この場合には、細孔開始点を同様に2次元格子状に形成する。このように規則的な開始点配置とそれに適応した陽極酸化条件を適用することにより、規則的なアルミナセルの2次元配列を実現できる。

【0051】アルミナセル配列により、アルミナナノチューブの形状をある程度制御することができる。たとえば、六方格子配列では、外形状、内形状ともに角の丸い六角柱となる場合や、ほぼ真円柱となる場合がある。他にも、正方格子配列においては4角柱に近い形状をとる場合がある。

【0052】特に、陽極酸化時の自己組織化によりアルミナセル及び細孔の配列は六方格子状に配列する傾向があるので、あらかじめ細孔開始点を六方格子状に形成することが好ましい。この際、陽極酸化の電圧と細孔の間隔には相関を有するため、細孔開始点もこの間隔を考慮して設定しておくことが好ましい。

【0053】上述の、2種類以上の異なる細孔開始点を作製するためには、集束イオンビームを用いる手法においては、集束イオンビームの照射量、ビーム径、イオン照射エネルギーなどの集束イオンビームの照射条件を制御することで、細孔開始点の凹み形状や組成を制御する

ことができる。プレスパターンニングを用いる手法においては、あらかじめプレスパターンニングの形状を所望のものとすることで、細孔開始点の凹み形状の深さ、面積を制御することができる。SPMを用いる手法においては、短針をアルミに押し付ける力を制御することや短針の形状を変えることなどにより、細孔開始点の凹み形状、たとえば深さを制御することができる。他にも、短針に電圧を印可することでアルミ表面を局所的に酸化させる手法を適用することもでき、この場合には電圧、時間などで細孔開始点の形状、組成を制御できる。

【0054】これらの中でも、集束イオンビーム照射を用いる手法は、レジスト塗布、電子ビーム露光、レジスト除去といったような手間のかかる工程は不必要であり、短時間で細孔開始点を形成することが可能であることや、被加工物に圧力をかける必要がないので、機械的強度が強くない被加工物に対しても適用可能であるなどの観点から特に好ましい。

【0055】以下に集束イオンビームを用いた細孔開始点の形成についてさらに説明する。集束イオンビームのイオン種としては、液体金属イオン源である、Ga、SiGe、Cs、Nb、Cuなどや、電界電離ガスイオン源であるO、N、H、He、Arなどが挙げられるが、陽極酸化による細孔形成に不都合がなければ、集束イオンビームのイオン種は特に制限されるものではない。集束イオンビームのビーム径は5～1000nm程度の範囲のものが挙げられる。

【0056】集束イオンビームを用いた細孔開始点形成には、図4(a)のように加工物にドット状に集束イオンビームを照射する方法が挙げられる。この方法では、あるドット照射位置31に集束イオンビームを滞在させた後に、次のドット照射位置31に移動して集束イオンビームを滞在させることを繰り返し行なう。他にも、図4(b)のように被加工物に集束イオンビームを方向の異なる平行なライン照射位置32に照射する方法が挙げられる。この方法においては、ラインの交点33においてはその周囲に比べて集束イオンビームが多く照射されるので、ラインの交点33に細孔開始点を形成できる。

【0057】ここで集束イオンビーム照射の多い位置が細孔開始点になる理由であるが、イオン注入及びまたはイオンエッチングによって周囲と異なる状態が被加工部表面に形成され、それが陽極酸化の際の特異点となり陽極酸化が進行すると推定される。また、先に述べたように、細孔開始点の形状や組成は、イオン照射量、イオン照射エネルギー、ビーム径などを制御することで制御可能である。

【0058】(c)細孔形成工程

図3(c)に示すように、上記被加工物を陽極酸化処理を行うことで、アルミを主成分とする部位を陽極酸化アルミナ9へ変換する。

【0059】本工程に用いる陽極酸化装置の概略を図5

に示す。図5中、7は被加工物、41は恒温槽、42はPt板のカソード、43は電解液、44は反応容器、45は陽極酸化電圧を印加する電源、46は陽極酸化電流を測定する電流計である。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御、測定するコンピュータなどが組み込まれている。

【0060】被加工物7およびカソード42は、恒温水槽により温度を一定に保たれた電解液中に配置され、電源より試料、カソード間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。

【0061】陽極酸化に用いる電解液は、たとえば、シュウ酸、りん酸、硫酸、クロム酸溶液などが挙げられるが、陽極酸化による細孔形成に不都合がなければ特に限定されるものではない。また各電解液に応じた陽極酸化電圧、温度などの諸条件は適宜設定することができる。

【0062】先に述べたように、陽極酸化の電圧と細孔の間隔は相関を有するため、細孔開始点の配列に応じて、適当な陽極酸化条件を用いることで、工程(b)で形成した細孔開始点2を反映した位置に、細孔3を形成することができる。

【0063】引き続き、陽極酸化アルミナの細孔径制御は、陽極酸化後に酸溶液(たとえばりん酸溶液)に浸すポアワイド処理の条件で行うことができる。酸濃度、処理時間、温度などにより所望の径の細孔を有する陽極酸化アルミナとすることができる。

【0064】また、この工程において、陽極酸化アルミナの細孔底部を制御することで、最終的なアルミナナノチューブ57の端部が開いた構造や閉じた構造に作製することができる。たとえば、アルミを途中まで陽極酸化した場合には、図11(a)に示すように、細孔底部と下地アルミとの間に絶縁性のバリア層を有する。このバリア層を残しておき、この陽極酸化アルミナを基体から解離することで、片方の端部が閉じたアルミナナノチューブ57を作製できる。

【0065】一方、バリア層を溶解しておけば、両端が開いたアルミナナノチューブが作製できる。バリア層の溶解には、陽極酸化時の電流回復処理でバリア層を薄くしておく手法や、陽極酸化後の酸処理で除去する手法が挙げられる。またアルミの下地として、Cu、Pt、n-Siなどを用いた被加工物を陽極酸化した場合には、図11(b)に示すように細孔底部が貫通するため、この陽極酸化アルミナを基体から解離することで、両端が開いたアルミナナノチューブを実現できる。

【0066】(d)領域形成工程

さらに、工程(c)で作製した試料を適当な溶液、たとえばりん酸などの酸溶液中に浸す処理により、図3

(d)のように、先の細孔開始点の配列及び種類に対応してアルミナセルを選択的にエッチングすることができる。たとえば、細孔開始点の凹形状が深い部位のアルミナセルは消失し、浅い部位ではアルミナセルが残存、領

域形成される。

【0067】このように、工程(b)で行った細孔開始点の形状や組成の制御によって、陽極酸化アルミナの有無をセルサイズのレベルで領域形成することができる。たとえば、図6(a)に示すように、2種類の細孔開始点を形成することで、図6(a')のようなアルミナセルの領域形成が可能である。他にも図7~図9(b)、(c)、(d)のような開始点の配置により、それぞれ図7(b')と、図8(c')、図9(d')のようなアルミナセルの領域形成が可能である。

【0068】細孔開始点の形状や組成に応じて、エッチングレートが異なる理由については定かでないが、細孔形成過程における各細孔底部の位置や反応速度が関与し、アルミナセルの形状や組成に寄与していると思われる。

【0069】工程(e):解離工程

図3(e)のように、基体から陽極酸化アルミナを解離することで、アルミナナノチューブ57とする。

【0070】たとえば、図7(b')のように領域形成された陽極酸化アルミナを基体から解離することで、アルミナナノチューブ51が、図8(c')、図9(d')のように領域形成された陽極酸化アルミナを基体から解離することで、それぞれ5量体および3量体アルミナナノチューブ束がえられる基体から陽極酸化アルミナを解離する方法としては、まず逆電剥離の方法が挙げられる。この手法は、陽極酸化装置と同様な装置を用い、酸溶液中で陽極酸化時とは逆方向の電圧を印加することで行うことができる。

【0071】他にも、下地材料をエッチングすることで、解離することがあげられる。たとえば、下地にアルミを有する場合には、塩化水銀や、臭素とメタノールの混合溶液中で、アルミを除去することが挙げられる。

【0072】また、適当な下地材料上に陽極酸化アルミナを形成した構成においては、酸などの溶液に浸すことのみで解離することができる場合がある。また、陽極酸化アルミナの細孔内に異種材料を充填後に、解離すれば異種材料が充填されたアルミナナノチューブが作製できる。

【0073】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を説明する。以下、図3を用いて、本発明のアルミナナノチューブの製造方法について説明する。図3は、本発明のアルミナナノチューブの製造方法を示す断面図である。以下の工程(a)~(e)は、図3の(a)~(e)に対応する。

【0074】実施例1

本実施例においては、片端が閉じたアルミナナノチューブを作成した例である。

【0075】(a)被加工物準備

被加工物として純度99.99%、厚さ2mmのAl板を過塩素酸とエタノールの混合溶液中での電界研磨を行



なつたものを準備した。

#### 【0076】(b) 細孔開始点の形成工程

図3の(b)に示すように、被加工物のアルミ表面に集束イオンビームをドット状に照射し、細孔開始点を形成した。細孔開始点は、図7(b)に示すように間隔100nmの六方格子配列とし、FIB照射条件の異なる2種類の細孔開始点の形成を行なつた。図7(b)は試料の一部を示しており、試料全面にわたり同様な細孔開始点の形成をおこなつた。ここで集束イオンビーム加工のイオン種はGa、加速電圧は30kV、イオンビーム径は30nm、イオン電流は3pAとした。このとき、細孔開始点の種類は、集束イオンビームの照射時間で制御した。第一の細孔開始点、第二の細孔開始点の形成には、それぞれFIB照射時間を15msec、150msecとした。

#### 【0077】(c) 細孔形成工程

図5の陽極酸化装置を用い、被加工物に陽極酸化処理を施し、陽極酸化アルミナを形成した。酸電解液は0.3mol/lシュウ酸水溶液を用い、恒温水槽により溶液を3℃に保持し、陽極酸化電圧は40Vとし、10min間の陽極酸化を行つた。

#### 【0078】(d) 領域形成工程

次に、細孔開始点の種類に対応し、陽極酸化アルミナを部分的に溶出させることで、図3(c)及び図7(b')に示すように、領域形成した。すなわち、5wt%リン酸溶液中に70min間浸すことにより、第二の開始点を形成領域のアルミナセルをエッチングした。図7(b')においては、5つの孤立した単一アルミナセルが記されているが、試料一面に多くの孤立したアルミナセルが形成されている。また、この処理は、ボアワイド処理を兼ねており、第一の開始点に対応した陽極酸化アルミナの領域の細孔径が大きくなる。

#### 【0079】(e) 解離工程

塩化水銀を用いてアルミを溶解し、陽極酸化アルミナ(単一アルミナセル)を基体から解離することで、アルミナナノチューブを得た。

#### 【0080】評価(構造観察)

FE-SEM観察を行つたところ、図1(e)のように、本実施例のアルミナナノチューブは外形状、内形状ともにほぼ真円柱の筒状の形状を有した。また、一方の端が開き、他方の端が閉じたアルミナナノチューブであった。アルミナナノチューブ外径は2Rは100nm、内径すなわち細孔の径2rは75nm、長さ1μmであり、どのアルミナナノチューブも、ほぼ同一の大きさ、形状を有し、構造の均一性は、非常に優れていた。

【0081】陽極酸化前の状態で、細孔開始点をAFMで観察したところ、アルミ膜表面に、凹形状の細孔開始点が配列形成されていた。集束イオンビームの照射時間により、第一の細孔開始点に比べて、第二の細孔開始点には、凹形状の深さが深かった。

【0082】これにより、細孔開始点を集束イオンビーム量を制御して、すなわち細孔開始点の形状を制御することにより陽極酸化アルミナをアルミナセルを単位として領域形成することができ、これを用いてアルミナナノチューブを作製できた事が分かる。

#### 【0083】実施例2

本実施例は、プレスパターンニングの手法を用いて3量体のアルミナナノチューブ束を作製した例であるまず、以下のようにして、2種類の突起が交互に周期的に六方格子上に配列したプレスパターン用基板を作成した。

【0084】電子ビーム露光装置を用い、シリコン基板上に六方格子状に0.2μmの周期で約20nm径と約40nm径の開口を有するレジストパターンを形成した。約20nm径の開口と約40nm径の開口とは、図9(d)の第一及び第二の細孔開始点の配列と同様に配列している。この上に、蒸着装置を用いてクロムを蒸着し、レジスト上のクロムをレジストと共に除去することにより、約20nm径と約40nm径、高さ40nmの2種類のクロムの突起を形成した。さらに、このクロムをマスクとして、CF<sub>4</sub>ガスを用いた反応性ドライエッチング法によりシリコン基板をエッチングし、さらに酸素プラズマでクロムを除去して、径がそれぞれ約25nmと約40nmで、高さ60nmの2種類の突起が0.2μm周期で、規則的に配列したプレスパターン用基板を作製した。

#### 【0085】(a) 被加工物準備

被加工物として純度99.99%、厚さ2mmのAl板を過塩素酸とエタノールの混合溶液中で電界研磨を行なつたものを準備した。

#### 【0086】(b) 細孔開始点形成工程

上述の突起を形成したプレスパターン用基板を、工程(a)を経たアルミニウム板上に置き、油圧プレス機を用いて3×10<sup>8</sup>Pa(3トン/cm<sup>2</sup>)の圧力を加えることにより、アルミニウム板表面に細孔開始点を形成した。細孔開始点のパターンは、プレスパターン基板の形状を反映し、図9(d)に示すように200nmの六方格子状に2種類の細孔開始点が配列形成したものとなった。

#### 【0087】(c) 細孔の形成工程

実施例1と同様に陽極酸化をおこなつた。但し陽極酸化電圧は80Vとした。

#### 【0088】(d) 領域形成工程

5wt%リン酸溶液中に140min間、陽極酸化アルミナを部分的に溶出させて領域形成した。本工程により、陽極酸化アルミナは図9(d')のように領域形成された。

#### 【0089】(e) 解離工程

臭素とメタノールの混合溶液を用いてアルミを溶解し、陽極酸化アルミナを基体から解離することで、アルミナナノチューブ束を得た。

## 【0090】評価(構造観察)

FE-SEM観察を行ったところ、図2(b)のように、本実施例のアルミナナノチューブ束は3量体であった。外形状、内形状はともに角の丸い六角柱の筒状の形状を有していた。また、一方の端が開き、他方の端が閉じたアルミナナノチューブ束であった。アルミナナノチューブ外径2Rは200nm、内径すなわち細孔の径2rは150nm、長さ5μmであり、どのアルミナナノチューブ束も、ほぼ同一の大きさ、形状を有し、構造の均一性は、非常に優れていた。

【0091】陽極酸化前の状態で、細孔開始点をAFMで観察したところ、アルミ膜表面に、凹形状の細孔開始点が配列形成されていた。第一の細孔開始点に比べて、第二の細孔開始点は、凹形状の大きさが大きかった。これにより、細孔開始点の形状を制御することにより、陽極酸化アルミナをアルミナセルを単位として領域形成することで、アルミナナノチューブ束を作製することができたことがわかる。

## 【0092】実施例3

本実施例は、正方配列したアルミナナノチューブ束を作製した例である。

## 【0093】(a)被加工物準備

被加工物として純度99.99%、厚さ2mmのAl板を過塩素酸とエタノールの混合溶液中での電界研磨を行なったものを準備した。

## 【0094】(b)細孔開始点の形成工程

束イオンビームをスキャンし、75nm間隔で平行なライン状の照射パターンを形成した。さらに、この横ラインパターン形成に続いて、90度異なる方向に、100nm間隔でライン状に照射することで、縦ラインパターンを形成した。正方格子に配列した2つの縦横ラインの交点を細孔開始点として用いる。

【0095】ここで集束イオンビームのイオン種はGa、加速電圧は25kV、イオンビーム径30nm、イオン電流4pAとした。また縦ラインパターン形成時、横ラインパターン形成時ともに、10行ごとに同一ラインの重ねスキャン回数を制御した。すなわち、10行ごとに、1回スキャンの行と、10回重ねスキャンの行を繰り返し形成した。

## 【0096】(c)細孔形成工程

実施例1と同様に陽極酸化をおこなった。ただし、酸電解液は0.3mol/l硫酸水溶液を用い、恒温水槽により溶液を3℃に保持し、陽極酸化電圧は25Vとした。

## 【0097】(d)領域形成工程

5wt%リン酸溶液中に40min間、陽極酸化アルミナを部分的に溶出させ、領域形成した。

## 【0098】(e)解離工程

塩化水銀を用いてアルミを溶解し、陽極酸化アルミナを基体から解離することで、アルミナナノチューブ束を得

た。

## 【0099】評価(構造観察)

FE-SEM観察を行ったところ、本実施例のアルミナナノチューブ束は10×10に正方配列した100量体であった。外形状、内形状はともに図1(c)のように角の丸い角柱の筒状の形状のアルミナナノチューブが集合し、アルミナナノチューブ束を構成していた。また、一方の端が開き、他方の端が閉じたアルミナナノチューブ束であった。それぞれのアルミナナノチューブの外径2Rは75nmであり、細孔の径2rは50nmであり、それらが100本集合したアルミナナノチューブ束の太さは約750nmであった。長さ5μmであり、どのアルミナナノチューブ束もほぼ同一の大きさ、形状を有し、構造の均一性は非常に優れていた。

## 【0100】実施例4

本実施例においては両端が開いたアルミナナノチューブを作成した例である。

## 【0101】(a)被加工物準備

図3(a)に示すように、Si基板に導電性膜として厚さ100nmのCu膜をスパッタ法で成膜した基体13上に、さらに500nmのAl膜12をスパッタ法で成膜したものを被加工物7として準備した。

## 【0102】(b)細孔開始点の形成工程

図3(b)に示すように、被加工物のアルミ表面に集束イオンビームをドット状に照射し、細孔開始点を形成した。細孔開始点は、図7(b)に示すように間隔100nmの六方格子配列とし、FIB照射条件の異なる2種類の細孔開始点の形成を行なった。ここで集束イオンビーム加工のイオン種はGa、加速電圧は30kV、イオンビーム径は30nm、イオン電流は4pAとした。このとき、細孔開始点の種類は、集束イオンビームの照射時間で制御した。第一の細孔開始点、第二の細孔開始点の形成には、それぞれFIB照射時間を10msec、100msecとした。

## 【0103】(c)細孔の形成工程

図5の陽極酸化装置を用い、被加工物に陽極酸化処理を施し、陽極酸化アルミナを形成した。酸電解液は0.3mol/lシュウ酸水溶液を用い、恒温水槽により溶液を3℃に保持し、陽極酸化電圧は40Vとした。陽極酸化電流をモニターし、全アルミ膜が陽極酸化された事を示す、陽極酸化電流の減少を確認後、電圧印加を終了した。

【0104】(d)、(e)領域形成工程及び解離工程  
5wt%リン酸溶液中に40min間浸すことで、陽極酸化アルミナは領域形成されると共に基板から解離した。

## 【0105】評価(構造観察)

FE-SEM観察を行ったところ、図1(b)のように、本実施例のアルミナナノチューブは外形状、内形状ともにほぼ真円柱の筒状の形状を有した。また、両端

が開いたアルミナナノチューブであつた。アルミナナノチューブ外径 $2R$ は $100\text{nm}$ 、内径すなわち細孔の径 $2r$ は $75\text{nm}$ 、長さ $500\text{nm}$ であり、どのアルミナナノチューブもほぼ同一の大きさ、形状を有し、構造の均一性は非常に優れていた。

#### 【0106】実施例5

本実施例は、細孔開始点間隔の異なる領域により、陽極酸化アルミナの領域形成を行い、アルミナナノチューブ束を作製した例である。

#### 【0107】(a) 被加工物準備

実施例1に準じた

#### (b) 細孔開始点の形成工程

図4(b)に示すように、被加工物のアルミ表面にドット状に集束イオンビームを照射し、細孔開始点を形成した。細孔開始点の配列は六方格子配列とし、被加工物に集束イオンビームをドット状に照射することにより細孔開始点の形成を行なつた。また、集束イオンビームの照射パターンの異なる2領域を形成した。第一の領域は開始点間隔を $100\text{nm}$ 、第二の領域は開始点間隔を $80\text{nm}$ とした。ここで集束イオンビーム加工のイオン種はGa、加速電圧は $30\text{kV}$ 、イオンビーム径は $30\text{nm}$ 、イオン電流は $3\text{pA}$ 、滞在時間を $100\text{msec}$ とした。

#### 【0108】(c) 細孔の形成工程

図5の陽極酸化装置を用い被加工物に陽極酸化処理を施し、陽極酸化アルミナを形成した。酸電解液は $0.3\text{mol/l}$ シュウ酸水溶液を用い、恒温水槽により溶液を $3^\circ\text{C}$ に保持し、陽極酸化電圧は $40\text{V}$ とした。陽極酸化電流をモニタし、陽極酸化電流の減少により、アルミが全膜厚にわたりアルミナに置換されたこと確認した。

#### 【0109】(d) 領域形成工程

次に、陽極酸化アルミナを部分的に溶出させることで領域形成した。 $5\text{wt}\%$ リン酸溶液中に $70\text{min}$ 間浸すことにより、第二の領域のアルミナセルをエッチングした。この処理は、ポアワイド処理を兼ねており、第一の開始点に対応した陽極酸化アルミナの領域の細孔径が大きくなった。

#### 【0110】(e) 解離工程

臭素とメタノールの混合溶液を用いてアルミを溶解し、陽極酸化アルミナを基体から解離することで、アルミナナノチューブ束を得た。

#### 【0111】評価(構造観察)

FE-SEM観察を行つたところ、一方の端が開き、他方の端が閉じたアルミナナノチューブ束であつた。アルミナナノチューブ外径 $2R$ は $100\text{nm}$ 、内径すなわち細孔の径 $2r$ は $60\text{nm}$ 、長さ $1\mu\text{m}$ であり、どのアルミナナノチューブ束もほぼ同一の大きさ、形状を有し、構造の均一性は非常に優れていた。

#### 【0112】実施例6

本実施例は、細孔内に金属を充填したアルミナナノチュ

ーブを作製した例である。まず、工程(a)～(d)は実施例1に準じて行い、領域形成された陽極酸化アルミナを準備した。

【0113】引き続き、Ni電着を行うことにより、細孔内に充填剤としてNiを充填した。Ni充填は、 $0.14\text{mol/l}$  NiSO<sub>4</sub>、 $0.5\text{mol/l}$  H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>からなる電解液中で、Niの対向電極と共に浸して電着することでナノホール内にNiを析出させた。

#### 【0114】(e) 解離工程

さらに、臭素とメタノールの混合溶液を用いてアルミを溶解し、陽極酸化アルミナを基体から解離することで、Ni充填アルミナナノチューブを得た。

#### 【0115】評価(構造観察)

FE-SEM観察を行つたところ、図1(g)のようにNiが充填され片端の閉じたアルミナナノチューブがえられた。すなわち、Niをコアとする絶縁被覆ナノ細線がえられた。どのアルミナナノチューブもほぼ同一の大きさ、形状を有し、構造の均一性は非常に優れた。

#### 【0116】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明には以下のような効果がある。

(1) 本発明により、単一アルミナセルの陽極酸化アルミナ、すなわちアルミナナノチューブやアルミナナノチューブが特定の数、配列したアルミナナノチューブ束を作製できる。

(2) 本発明の手法により、サイズ、形状の均一性が高いアルミナナノチューブを低温プロセスで大量に作製できる。

(3) アルミナナノチューブに金属を埋め込むことにより、絶縁被覆ナノ細線を実現できる。

【0117】さらに本発明のアルミナナノチューブ及び機能性材料を充填したアルミナナノチューブは吸着材、化学反応容器、光散乱体、補強材、研磨材、潤滑材、耐絶縁材、化粧品、薬品、塗料、磁性材料、電子材料、光学材料等の種々の幅広い分野での応用を可能とする。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルミナナノチューブを示す概略図である。

【図2】本発明のアルミナナノチューブ束を示す概略図である。

【図3】本発明のアルミナナノチューブの製造方法を示す工程図である。

【図4】本発明の集束イオンビーム照射による細孔開始点の形成の一例を示す概略図であり、(a)はドット状による形成、(b)はライン交差による形成を示す。

【図5】陽極酸化装置を示す概略図である。

【図6】本発明の細孔開始点配列と陽極酸化アルミナの領域形成を示す概略図であり、(a)は細孔開始点配列、(a')は領域形成された陽極酸化アルミナを示す。

【図 7】本発明の細孔開始点配列と陽極酸化アルミナの領域形成を示す概略図であり、(b)は細孔開始点配列、(b')は領域形成された陽極酸化アルミナを示す。

【図 8】本発明の細孔開始点配列と陽極酸化アルミナの領域形成を示す概略図であり、(c)は細孔開始点配列、(c')は領域形成された陽極酸化アルミナを示す。

【図 9】本発明の細孔開始点配列と陽極酸化アルミナの領域形成を示す概略図であり、(d)は細孔開始点配列、(d')は領域形成された陽極酸化アルミナを示す。

【図 10】陽極酸化アルミナのアルミナセル及び細孔の 2 次元配列を示す概略図であり、(a)は正方配列、(b)は六方配列を示す。

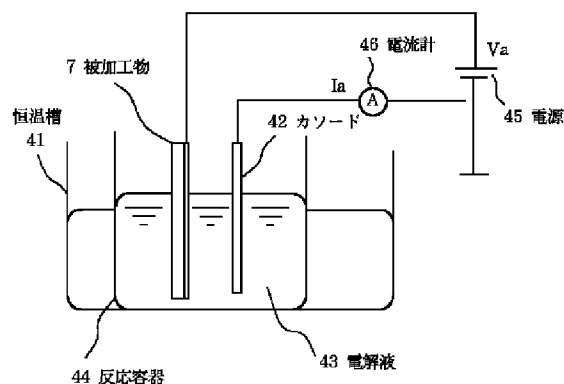
【図 11】陽極酸化アルミナの細孔底部を示す概略図であり、(a)はバリアー層からなる細孔底部、(b)は貫通した細孔底部を示す。

【符号の説明】

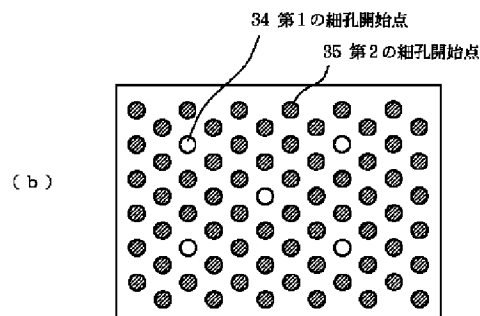
- 1 アルミ
- 2 細孔開始点
- 3 細孔
- 4 バリアー層
- 5 アルミナセル
- 6 充填物
- 7 被加工物

- \* 8 基体
- 9 陽極酸化アルミナ
- 10 集束イオンビーム
- 12 A1 膜
- 13 基体
- 14 開始点間隔
- 15 下地材料
- 31 ドット照射位置
- 32 ライン照射位置
- 10 33 単位ベクトル
- 34 第一の細孔開始点
- 35 第二の細孔開始点
- 36 単位ベクトル
- 41 恒温槽
- 42 カソード
- 43 電解液
- 44 反応容器
- 45 電源
- 46 電流計
- 20 51 アルミナナノチューブ
- 52 アルミナ
- 53 細孔
- 54 開いた端
- 55 閉じた端
- 56 充填物
- \* 57 アルミナナノチューブ束

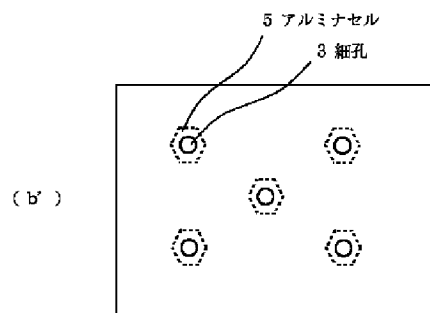
【図 5】



【図 7】

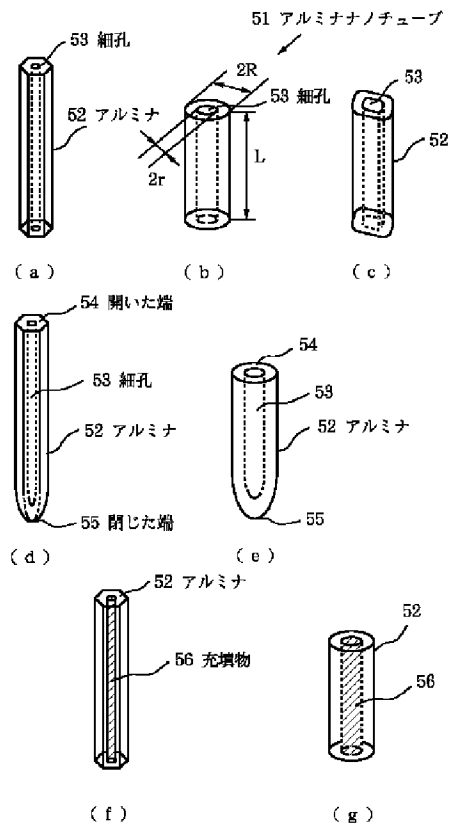


(b)

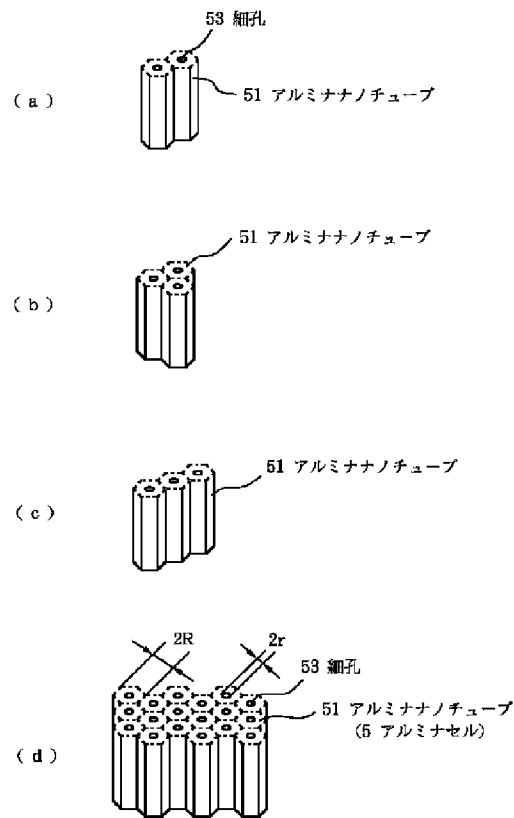


(b')

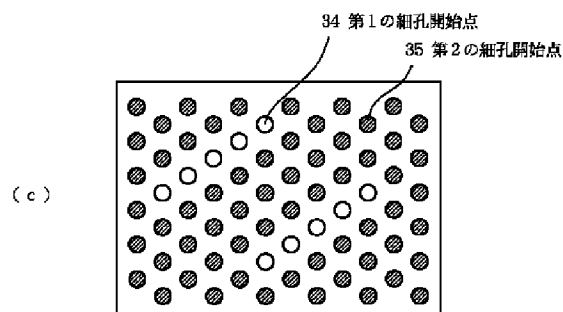
【図1】



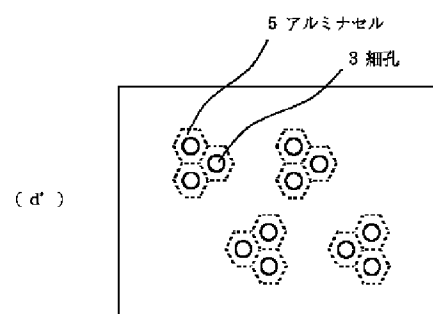
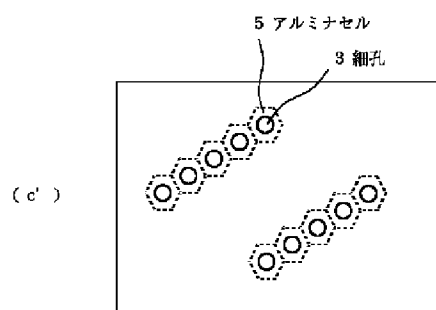
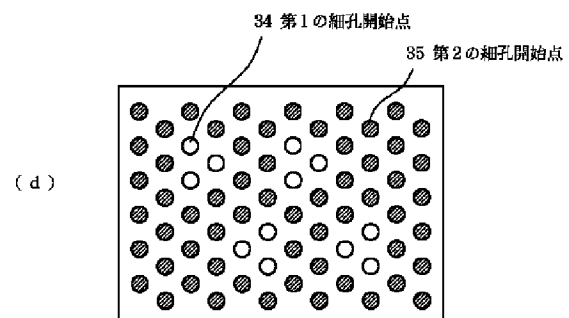
【図2】



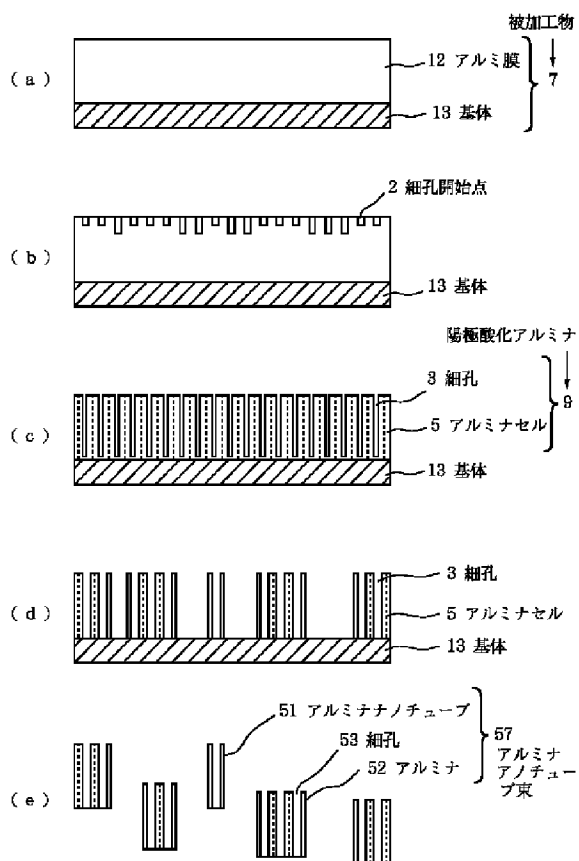
【図8】



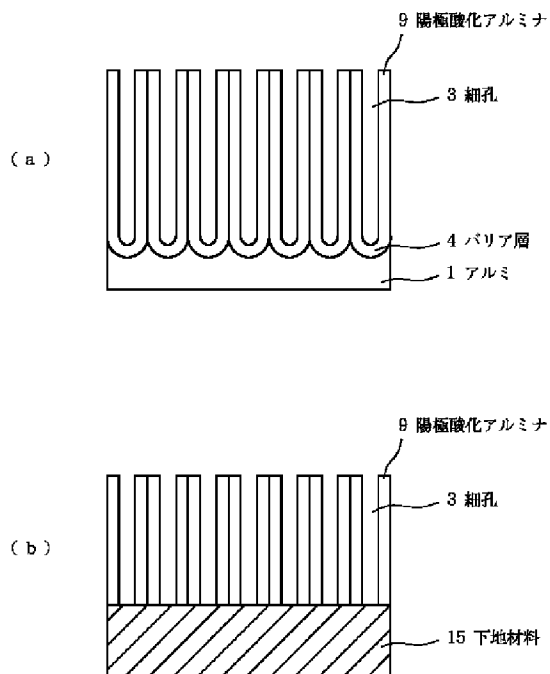
【図9】



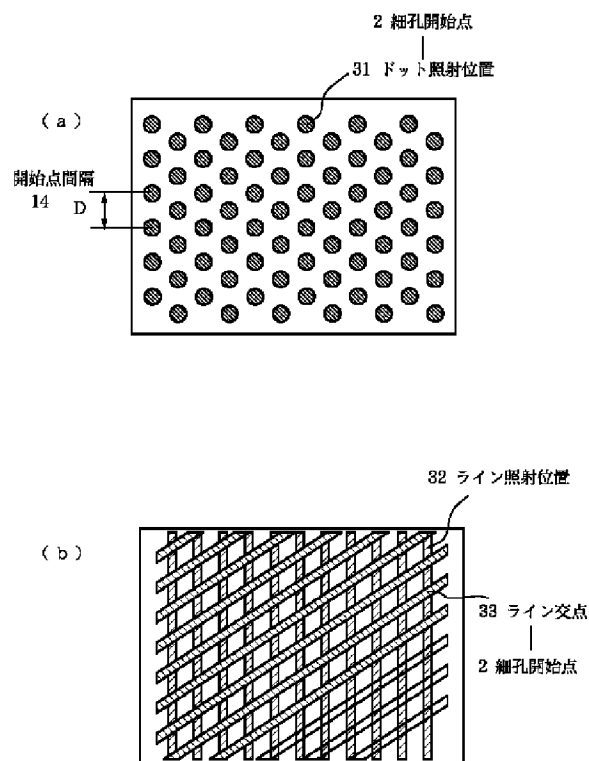
【図3】



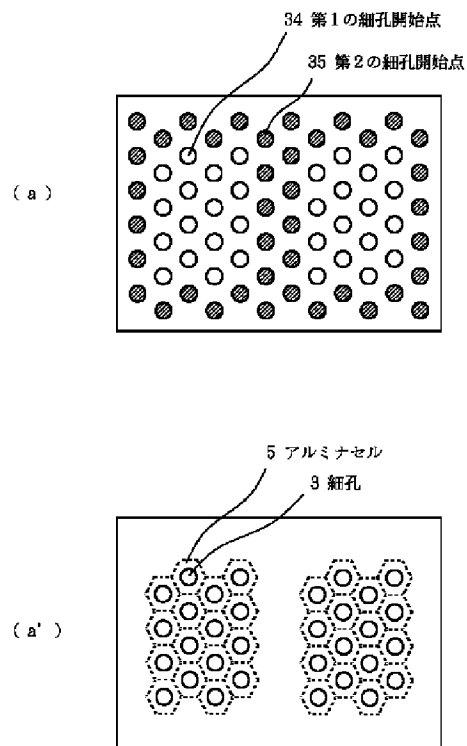
【図11】



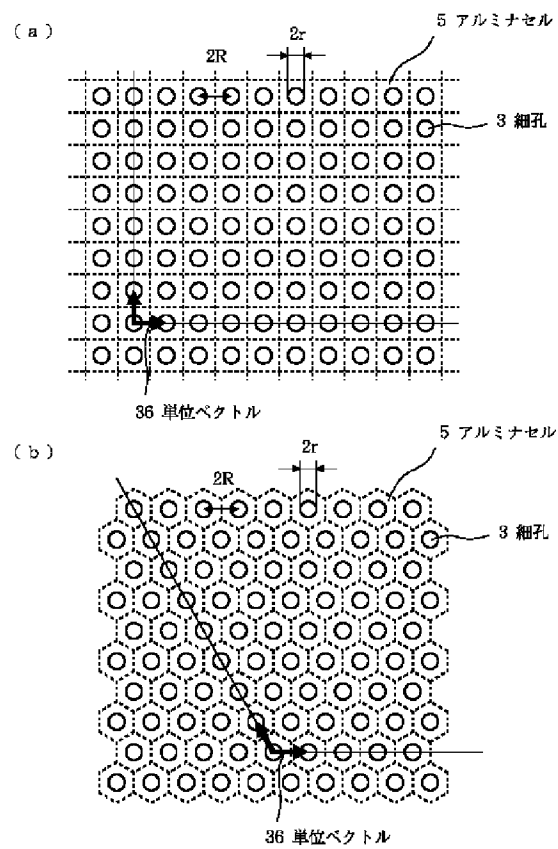
【図4】



【図6】



【図10】




---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G076 AA02 AB16 AC10 BA50 BE20  
 BG02 BG04 CA01 CA06 CA25  
 CA28 DA07 DA11 DA16 DA18  
 DA30 FA01